

**ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONER**

Patent Number: JP2161467  
Publication date: 1990-06-21  
Inventor(s): UCHIDA MASAFUMI; others: 04  
Applicant(s): KONICA CORP  
Requested Patent: ☒ JP2161467  
Application Number: JP19880317048 19881214  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/087; C08G63/20  
EC Classification:  
Equivalents: JP2704282B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To prevent break of toner particles and dropout of a releasing agent by incorporating a specified polyester resin as a binder resin and a releasing agent in the toner.

**CONSTITUTION:** The polyester of the binder resin is obtained by polycondensing a monomer composition containing trivalent and higher polyvalent monomers, aromatic dicarboxylic acids, and aliphatic diols, and it has the sum of acid value and hydroxyl values in the range of 30 - 80, and the toner contains the releasing agent, thus permitting break of the toner particles, attaching of the produced fine powder to the surface of a carrier, and dropout of the releasing agent, and staining due to them to be prevented or restrained, and high image density to be maintained for a long time, and stable development performance to be retained without causing fog and toner scattering.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2704282号

(45) 発行日 平成10年(1998) 1月26日

(24) 登録日 平成9年(1997)10月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

請求項の数3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-317048

(22) 出願日 昭和63年(1988)12月14日

(65) 公開番号 特開平2-161467

(43) 公開日 平成2年(1990)6月21日

(73) 特許権者 999999999

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 内田 雅文

東京都八王子市石川町2970番地 コニカ

株式会社内

(72) 発明者 高橋 次朗

東京都八王子市石川町2970番地 コニカ

株式会社内

(72) 発明者 高藤 裕幸

東京都八王子市石川町2970番地 コニカ

株式会社内

(72) 発明者 松原 昭年

東京都八王子市石川町2970番地 コニカ

株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電像現像用トナー

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分①、②及び③を含む単量体組成物を縮重合反応させて得られるポリエステルであって、その酸価(AV)と水酸基価(OHV)の和が30以上80以下であるポリエステルを含有し、かつ離型剤を含有してなることを特徴とする静電像現像用トナー。

成分①: 3価以上の多価単量体

成分②: 芳香族ジカルボン酸

成分③: 分岐鎖を持つ脂肪族ジアルコールを全脂肪族ジアルコールの50モル%以上含む脂肪族ジアルコール

【請求項2】 成分①における3価以上の多価単量体がカルボン酸類であることを特徴とする請求項1に記載の静電像現像用トナー。

【請求項3】 離型剤の針入度が4以下であることを特徴とする請求項1または2のいずれか一つに記載の静電像

2

現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において潜像担持体の表面に形成された静電潜像を現像するために用いられる静電像現像剤に関し、詳しくは、トナーとキャリアとを有してなる静電像現像剤に関するものである。

【技術的背景】

10 現在において、ある画像情報から可視画像を形成する方法として、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等のように静電潜像を経由する方法が広く利用されている。

例えば電子写真法においては、光導電性材料よりなる感光層を有してなる潜像担持体に一様な静電荷が付与された後、像露光により当該潜像担持体の表面に原稿に対

応した静電潜像が形成され、この静電潜像が現像剤により現像されてトナー像が形成される。このトナー像は紙等の記録材に転写された後、加熱或いは加圧等により定着されて複写画像が形成される。一方、転写工程後の潜像担持体は、除電され、次いで転写されずに潜像担持体上に残留したトナーがクリーニングされたりえ次の複写画像の形成に供される。

静電像現像剤としては、従来、磁性トナーのみよりなる一成分現像剤と、トナーとキャリアとよりなる二成分現像剤とが知られている。二成分現像剤は、キャリアとの摩擦によりトナーを帯電させるため、トナーの摩擦帯電制御が比較的容易である利点がある。

しかし、画像濃度が高くてカブリのない良好な複写画像を多数回にわたり安定に形成するためには、トナーの摩擦帯電電荷が常に適正な範囲内にあることが要求され、そのためにはトナー物質によるキャリアの汚染或いは現像剤搬送担体の汚染を有効に防止することが肝要である。

また、トナーの定着法としては、熱効率が高くで高速定着が可能である観点から、加熱ローラ定着法が好ましい。しかし、加熱ローラ定着法においては、オフセット現象すなわち定着時に像を構成するトナーの一部が加熱ローラの表面に転移し、これが次に送られて来る記録材に再転移して画像を汚すという現象が発生しやすい。従って、トナーとしては優れた耐オフセット性を有することが必要とされる。

また、連続的に画像を形成する場合には、記録材へ熱が相当に奪われるため加熱ローラの温度が低下しやすく、その結果加熱ローラの表面に記録材が巻付いてしまう現象（巻付き現象）が発生しやすい。従って、トナーとしては優れた耐巻付き性を有することが必要とされる。

#### 〔従来技術の問題点〕

かかる要請から、従来、3価以上の多価単量体と、芳香族ジカルボン酸と、ビスフェノール系アルコールとを含む単量体組成物を縮重合反応させて得られるポリエステルからなる結着樹脂中に、離型剤を分散含有させてなるトナーが提案された（特開昭57-208559号公報参照）。

しかし、上記の技術では、以下のような問題点がある。すなわち、長時間コピーをつづけると、現像器内での攪拌等の機械的な外力をうけ、トナー粒子が破壊されて微粉が発生しやすく、この微粉がキャリア粒子の表面に融着してトナーとキャリアの摩擦帯電性が不安定となり現像性が不安定となる問題があった。

また、特に、上記ポリエステルからなる結着樹脂中に分散含有された離型剤のトナー粒子からの脱落が生じやすく、この脱落した離型剤により、潜像担持体、キャリア、現像剤搬送担体等の表面が汚染され、そのため画像濃度低下、カブリ、トナー飛散による機内汚れ等が発生

し、また、離型剤が欠落したトナーがそのまま現像、転写をへて、定着器に運ばれるとトナーの定着性、耐オフセット性、耐巻付き性が悪化する問題点があった。

このような問題点を解決するために、ジアルコールとして脂肪族アルコールを用いる方法がある。この場合、ビスフェノール系アルコールではなくて脂肪族ジアルコールを用いているため、当該ポリエステルにおける分子鎖のフレキシビリティが良好となる。従って現像剤の攪拌等による機械的なエネルギーが当該ポリエステルの分子鎖の運動エネルギーに変換されるようになり、そのためトナー粒子の受ける機械的ストレスがかなり緩和されてトナー粒子の破壊が有効に防止される。

しかしながら、離型剤と組み合わせた場合であって、かつ、トナー粒子の受ける機械的ストレスが相当大きい条件下においてはトナー用バインダー樹脂そのものは破壊しづらいものの離型剤／バインダー樹脂の複合材料としては、まだまだ十分な性能には到っていないのが現状である。

すなわち、

(1) 低温低湿（例えば温度10℃、相対湿度20%程度）の環境条件下においては、トナーに結着樹脂として含有されたポリエステルの脆性の増加が著しく、そのため現像器内で攪拌等の機械的な外力を受けるとトナー粒子が破壊されて微粉が発生しやすく、この微粉がキャリア粒子の表面に融着してトナーとキャリアとの摩擦帯電性が不安定となり、現像性が不安定となる問題点がある。

また、特に、上記ポリエステルからなる結着樹脂中に分散含有された離型剤のトナー粒子からの脱落が生じやすく、この脱落した離型剤により、潜像担持体、キャリア、現像剤搬送担体等の表面が汚染され、そのため画像濃度低下、カブリ、トナー飛散による機内汚れ等が発生し、また、離型剤が欠落したトナーがそのまま現像・転写をへて、定着器に運ばれるとトナーの定着性、耐オフセット性、耐巻付き性が悪化する問題点がある。

(2) 常温常湿（例えば温度20℃、相対湿度60%程度）の環境条件下にあっても、連続モードではなくて現像器の攪拌時間に対するトナーの消費量が少ない間欠モード（1回の画像の形成が終了することに装置の動作が一旦停止するモードである。）で画像の形成を行う場合には、トナーの現像器内平均滞留時間が長くなり、現像器内で現像剤が攪拌される時間が長くなり、そのため現像剤が受ける機械的なストレスが大きくなり、その結果トナー粒子の破壊が生じて微粉が発生しやすく、また離型剤の脱落が生じやすく、上記と同様の問題点がある。

(3) 高温高湿（例えば30℃、相対湿度80%程度）の環境条件下においては、離型剤の脱落によるトナーのブロッキング促進さえおこり、長期使用において現像器内でトナー塊が生じやすく、それが画像のソリッド部分の白ぬけを誘発しやすいという問題点がある。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決してなる静電像現像用トナーを提供することにある。

つまり、本発明の目的はトナー粒子の破壊と生成した微粉のキャリア表面へのスベント及び離型剤の脱落とそれによる汚染が生じにくく、長期間にわたり高い画像濃度をもちカブリやトナー飛散のない安定した現像性をもつ耐久性に優れたトナーを提供することにある。

又、本発明のもう一つの目的は、離型剤の脱落が生じにくく、長期間にわたり良好な定着特性、すなわち定着性、耐オフセット性、耐巻付き性を達成するトナーを提供することにある。

又、本発明の他の目的は、特に高温高湿下において、離型剤の脱落とそれによるトナー塊生成、及びソリッド部分の白ぬけのないトナーを提供することにある。

〔問題を解決するための手段及び作用〕

上記目的を達成するために鋭意研究の結果、次のような結着樹脂と離型剤の組み合わせが特出すべき性能を発揮することが明らかになった。

すなわち、本発明の静電像現像用トナーは下記成分①～③を含む単量体組成物を縮重合反応させて得られるポ

リエステルであって、

成分①；3価以上の多価単量体

成分②；芳香族ジカルボン酸

成分③；分岐鎖を持つ脂肪族ジアルコールを全脂肪族ジ

アルコールの50モル%以上含む脂肪族ジアルコール  
その酸価（AV）と水酸基価（OHV）の和が30以上80以下である特定のポリエステルを結着樹脂として含有し、かつ離型剤を含有してなることを特徴とする。

ここで酸価（AV）とは、試料1g中に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。また、水酸基価（OHV）とは、基準油脂分析試験法（日本油脂化学協会編）に従って試料1gをアセチル価するとき水酸基と結合した酢酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。

ポリエステルにおいて、AVとOHVの和は、ポリマー分子鎖の末端基の数を意味しているが、我々はこの値が離型剤の脱落に大きな影響を及ぼすことを見だし、本発明を達成するにいたった。

脂肪族ジアルコールを用いたポリエステルであって、かつAVとOHVの和が30～80の範囲内にはいる当該ポリエステルは特に離型剤の脱落を防止する効果をもち、加えて結着樹脂そのものの粉碎しにくい特性があるため、①低温低湿及び常温常湿の画像濃度を高く安定して保ち、かつカブリ、トナー飛散のない信頼性の高いコピー画像を提供する。又、優れた定着性、耐ホットオフセット性及び耐巻付き性をもつコピー画像を提供する。②又、高温高湿下の白ぬけを防止する効果をもつ。

結着樹脂と離型剤は、その添加部数の制限により混練後は結着樹脂が海、離型剤が島の一島構造をとることが知られている。

この構造を考えたとき、AV+OHVの和が80をこえる  
と、離型剤の分子構造の大部分を占めるアルキル基との相互作用が小さくなりその結果、離型剤ドメイン（島）と結着樹脂（海）との接着強度が急激に小さくなり、応力を受けたとき容易に脱落しやすくなる。

一方、混練において、結着樹脂と離型剤の溶融粘度差が海一島構造を決定する重要なパラメータであることはよく知られている。粘度差が小さいほど離型剤のドメイン（島）が微細になるわけである。

AV+OHVの和が30より小さくなると、当該ポリエステルにはすなわち結着樹脂の分子量が大きくなりすぎ、それ故混練時の溶融粘度が大きくなりすぎて、もともと溶融粘度の低い離型剤との粘度差がより一層広がる。このため海一島構造の島（離型剤ドメイン）が大きくなり粉碎分級後にはじめから脱落した離型剤がトナー中に存在し、それが潜像担持体、キャリア、現像剤搬送担体等の表面を汚染しやすくなる。

更に我々はこれら末端基の和のみならず、その比率が離型剤の脱落防止に重要であることを見出した。前記特定のポリエステルについて、離型剤の脱落を更に防止するためにはOHV/AVが5.0以下、更に2.0以下のものを選定するのが好ましい。更に好ましくは1.2未満のものである。この理由については明確ではないがOHV/AVが大きいと混練時に自己架橋が急速に進む傾向にあることから、溶融粘度の増加がはなはだしく、離型剤との粘度差より一層大きくなり、粉碎・分級後に脱落した離型剤がトナー中に存在するようになるからと考えられる。

〔発明の具体的構成〕

以下、本発明の構成を具体的に説明する。

本発明において、前記成分①～③を含む単量体組成物を縮重合反応させて得られるポリエステル（以下「特定のポリエステル」とも称する）を結着樹脂として用いる。

前記成分①である3価以上の多価単量体としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、これらの酸の無水物またはエステル等を挙げることができる。

これらの3価以上の多価単量体のうち、本願のような脂肪族ジアルコールを用いたポリエステルにおいて、特に芳香族多価カルボン酸類が好ましく、更にベンゼントリカルボン酸、これらの酸の無水物またはエステル等のベンゼントリカルボン酸類が安定した摩擦帯電性を付与することができる。

すなわち、脂肪族ジアルコールを用いたポリエステル

7

は従来のビスフェノール系アルコールを用いたポリエステルにくらべてπ電子が圧倒的に少なくなるため、帯電の立ち上がり速度の低下がおこりやすくなるが、3価以上の多価単量体として、ベンゼントリカルボン酸、これらの酸の無水物またはエステル等のベンゼントリカルボン酸類を選定するとそれが防止されることが考えられる。

3価以上の多価単量体の配合割合は、単量体組成物全体の1～30モル%が好ましい。この範囲のポリエステルを用いると離型剤の離脱が更に防止できる。その理由は、この範囲のポリエステルは分子量が低い離型剤との相溶性が良好で、それ故、離型剤の樹脂中への分散が微細かつ均一となり、樹脂との接着強度がアップするからである。更に好ましくは単量体組成物全体の1～15モル%である。

前記成分②の芳香族ジカルボン酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの酸の無水物またはエステル等を挙げることができる。

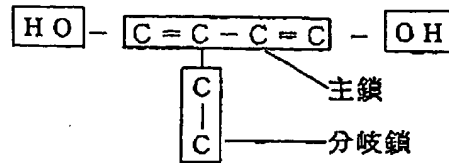
以上の芳香族ジカルボン酸と共にその他のジカルボン酸を併用してもよい。かかるその他のジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、またはこれらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステル、リノレイン酸の二量体、その他の2可能な有機酸単量体を挙げることができる。かかるその他のジカルボン酸の配合割合は、ジカルボン酸全体の30モル%以下が好ましい。当該その他のジカルボン酸の配合割合が過大のときには前記特定のポリエステルのガラス転移点T<sub>g</sub>が低下してソリッド部分の白ぬけが生じやすい。

前記成分③の脂肪族ジアルコールとして、より一層、キャリア表面へのトナー微粉スベントの少ないトナーを提供するためには、炭素数が2～10の脂肪族ジアルコールが好ましい。

脂肪族ジアルコールの炭素数が2未満のときは、分子鎖のフレキシビリティが十分でなく、又、10を超えるとときは、分子鎖のフレキシビリティが十分であり、微粉生成を防止しやすいが、キャリア上で塑性変形しやすくその結果、スベントを誘発しやすい。又、炭素数が10を超えるとときには、T<sub>g</sub>の低下が激しくそれ故、現像器内でトナー塊が生成しやすく、その結果ソリッド部の白ぬけが生じやすい。

又、前記成分③の脂肪族ジアルコールにおいて、高温高湿下でのより一層の微粉生成を防止するためには分岐鎖をもつ脂肪族ジアルコールが全脂肪族ジアルコールの50mol%以上のものが特に好ましい。ここで分岐鎖とは、2つのOH基の間の炭素でつながれた直鎖を主鎖とした時のそれ以外の炭素鎖のことをいう。

8



このような分岐鎖をもつ脂肪族ジアルコールが50mol%以上であると、ポリエステル内のエステル結合濃度が小さくなり、吸水量を低くおさえることができ、劣化防止に有効であると考えられる。

脂肪族ジアルコールの具体例としては、例えば

1) 分岐鎖をもつ脂肪族ジアルコールとしては  
プロピレングリコール (1,2-プロパンジオール)

1,2-ブタンジオール

1,3-ブタンジオール

2,3-ブタンジオール

ネオペンチルグリコール

3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール

1,2-ヘキサジオール

20 2,5-ヘキサジオール

2-メチル-2,4-ペンタンジオール

3-メチル-1,3-ペンタンジオール

2-エチル-1,3-ヘキサジオール 等

2) 分岐鎖をもたない脂肪族ジアルコールとしては

エチレングリコール

1,3-プロパンジオール

1,4-ブタンジオール

ジエチレングリコール

2-ブテン-1,4-ジオール

30 1,5-ペンタンジオール

1,6-ヘキサジオール

ジプロピレングリコール

トリエチレングリコール

テトラエチレングリコール

トリプロピレングリコール

ペンタエチレングリコール 等

を挙げることができる。

以上の脂肪族ジアルコールと共にその他のジアルコールを併用してもよい。かかるその他のジアルコールとしては、例えば1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレンビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール等、その他の2官能のアルコール単量体を挙げることができる。かかるその他のジアルコールの配合割合は、ジアルコール全体の30モル%以下が好ましい。当該その他のジアルコールの配合割合が過大のときには、低温低湿の環境条件下で画像を形成する場合、或いは間欠的に画像を形成する場合において、分子鎖のフレキシビリティが少なくトナーの微粉が発生しやすく、現像剤の

耐久性が悪化する。

更に、前記特定のポリエステルは、軟化点 $T_{sp}$ は、90～170℃が好ましく、更に100～160℃が好ましい。かかる軟化点 $T_{sp}$ が過小のときにはトナー粒子が破壊されやすく、微粉が生成しやすくなりキャリア表面へのスペントを助長する。又、耐オフセット性も悪化し、高温高湿下のソリッド部分の白ぬけを誘発しやすい。一方、当該軟化点 $T_{sp}$ が過大のときには離型剤との相溶性が低下し、離型剤の脱落が起きやすく、そのためキャリア等への汚染、耐巻付き性の低下がおこりやすい。

ここで、軟化点 $T_{sp}$ とは、高化式フローテスター「CFT-500型」（島津製作所製）を用いて、測定条件を、荷重20Kg/cm<sup>2</sup>、ノズルの直径1mm、ノズルの長さ1mm、予備加熱80℃で10分間、昇温速度6℃/分とし、サンプル量1cm<sup>3</sup>（真比重×1cm<sup>3</sup>で表される重量）として測定記録したとき、フローテスターのプランジャー降下量-温度曲線（軟化流動曲線）におけるS字曲線の高さをhとすると、h/2のときの温度をいう。

又、前記特定のポリエステルのガラス転移点 $T_g$ は、50～70℃が好ましい。かかるガラス転移点 $T_g$ が過小のときには高温高湿下でのソリッド部分の白ぬけが起こりやすい。一方、当該ガラス転移点 $T_g$ が過大のときには定着性が悪化する。

ここで、ガラス転移点 $T_g$ とは、示差走査熱量計「低温DSC」（理学電気社製）を用い、次の操作を行って決めた。1）30mgの粉末状サンプルをアルミパンに入れ、昇温速度10℃/分で20℃から100℃まで昇温する。2）100℃にて3分放置し、その後、空冷にて20℃まで冷却する。3）その後、昇温速度10℃/分で測定し、ガラス転移領域におけるDSCサーモグラムのガラス転移点以下のブースラインの延長線と、ピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点と定めた。

本発明の静電像現像用トナーは、上記の特定のポリエステルからなる結着樹脂とともに、離型剤を必須成分として含有してなるものである。

かかる離型剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級アルコール、流動又は固形のパラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールエステル、これ

らの混合物等のワックスを用いることができる。

前記ポリオレフィンとしては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の樹脂である。

前記脂肪酸金属塩としては、例えばマレイン酸と、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等との金属塩；ステアリン酸と、亜鉛、カドミウム、バリウム、鉛、鉄、ニッケル、コバルト、銅、アルミニウム、マグネシウム等との金属塩；二塩基性ステアリン酸鉛；オレイン酸と、亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルト、銅、鉛、カルシウム等との金属塩；パラミチン酸と、アルミニウム、カルシ

ウム等との金属塩；カプリル酸鉛；カブロン酸鉛、リノール酸と、亜鉛、コバルト等との金属塩；リシノール酸カルシウム；リシノレイン酸と、亜鉛、カドミウム等との金属塩；これらの混合物等を用いることができる。

前記脂肪酸エステルとしては、例えばマレイン酸エチルエステル、マレイン酸ブチルエステル、ステアリン酸メチルエステル、ステアリン酸ブチルエステル、パルミチン酸セチルエステル、モンタン酸エチレングリコールエステル等を用いることができる。

前記部分ケン化脂肪酸エステルとしては、例えばモンタン酸エステルのカルシウム部分ケン化物等を用いることができる。

前記高級アルコールとしては、例えばドデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール等を用いることができる。

前記パラフィンワックスとしては、例えば天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、塩素化炭化水素等を用いることができる。

前記アミド系ワックスとしては、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリル酸アミド、ベヘニン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等を用いることができる。

前記多価アルコールエステルとしては、例えばグリセリンステアレート、グリセリンリシノレート、グリセリンモノベヘネート、ソルビタンモノステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ソルビタントリオレート等を用いることができる。

以上の離型剤において、JIS K2235-1980に規定される針入度が4以下のものが好ましい。針入度が4以下の離型剤を用いることにより、当該離型剤によるキャリア、潜像担持体、現像剤搬送担体等のフィルミング現象の発生をより一層防止することができる。

又、離型剤の融点は60～160℃が好ましい。当該融点が過大のときには耐オフセット性が悪化し、一方過小のときには、トナーの保存性が悪化する。融点の測定は、微量の試料をガラス細管につめて硫酸浴に入れ、それを加熱してゆき、透明に融解する点を視察によって知り、その時の浴の温度を温度計で測定した。

かかる離型剤の配合割合は、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部が好ましい。離型剤の配合割合が過小のときにはトナーの耐オフセット性、耐巻付き性が悪化しやすく、一方過大のときには当該ポリエステル中に巨大な離型剤凝集体を生成し、それが脱落しなくともキャリア等を汚染しやすくなる。

本発明の静電像現像用トナーには、必要に応じて、着色剤、荷電制御剤等の添加剤が含有されていてもよい。

着色剤としては、例えばカーボンブラック、ニグロシ

ン染料 (C.I.No.50415B)、アニリンブルー (C.I.No.50405)、カルコオイルブルー (C.I.No.azoic Blue3)、クロムイエロー (C.I.No.14090)、ウルトラマリンブルー (C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド (C.I.No.26105)、キノリンイエロー (C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド (C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー (C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオキサレート (C.I.No.42000)、ランプブラック (C.I.No.77266)、ローズベンガル (C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を用いることができる。着色剤の配合割合は、結着樹脂100重量部に対して1~20重量部が好ましい。

荷電制御剤として、負帯電性のものとしては、例えば特開昭57-141452号、同58-7645号、同58-111049号、同58-185653号、同57-167033号、特公昭44-6397号等に開示されている2:1型含金属アゾ染料；例えば特開昭57-104940号、同57-111541号、同57-124357号、同53-127726号等に開示されている芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体；例えば特開昭52-45931号に開示されている銅フタロシアニン染料のスルホニルアミン誘導体又は銅フタロシアニンのスルホンアミド優等体染料、銅フタロシアニンのスルホンアミド及びスルホン酸又はスルホン酸塩誘導体染料；等を用いることができる。又、正帯電性のものとしては、例えば特開昭49-51951号、同52-10141号等に開示されている第4級アンモニウム化合物；例えば特開昭56-11461号、同54-158932号、米国特許4,254,205号等に開示されているアルキルピリジニウム化合物；アルキルピコリニウム化合物；例えばニグロシンSQ、ニグロシンEX等のニグロシン系染料；例えば特公昭49-80320号に開示されている付加縮合体等を用いることができる。

本発明に係るトナーの製造法としては、特に限定されないが、例えば以下の製造法を適用することができる。

上記特定のポリエステルと、離型剤と、その他必要に応じて添加されるトナー成分とを混合し、これを熔融混練し、次いで冷却し、その後粉碎し、更に分級して、所定の平均粒径を有するトナーを得る。

本発明に係る静電像現像用トナーは、一成分現像剤用であってもよいし、二成分現像剤用であってもよい。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 10 〈ポリエステル製の製造〉

後記第1表に示すジカルボン酸及びジアルコールを、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素ガス導入管、及び流下式コンデンサを具えた容量1ℓの4つ口丸底フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気中に保った状態で昇温し、次いで0.05gのジブチルスズオキシドを加えて温度200°Cに保って反応させた後、後記第1表に示す3個以上の多価単量体を加え、更に反応させることにより、各ポリエ

20

ステルを得た。  
各ポリエステルの酸価 (AV)、水酸基価 (OHV)、OHV + AV、比OHV/AVの値、軟化点Tsp、ガラス転移点Tgは後記第1表に示した通りである。

#### 実施例

後記第2表に示すトナー材料を、V型ブレンダーにより混合した後、二本ロールにより熔融混練し、その後冷却し、次いでハンマーミルにより粗粉碎し、更にジェットミルにより微粉碎し、次いで風力分級機により分級して、平均粒径が11.0μmのトナー1~6を製造した。

30

#### 比較例

後記第2表に示すトナー材料を用い、上記実施例と同様に比較用トナー1~4を製造した。

第1表 (その1)

	酸 成 分				ア ル コ ー ル 成 分								
	3 価以上の 多価単量体	芳 香 ジカルボン酸	TPA	IPA	EG	PG	NPG	1,4BD	DEG	TEG	脂肪族ジアール BPA・PO		非脂肪族ジアール BPA・EO
ポリエステル 1	58g (12%)	381g (88%)	—	—	—	170g (80%)	—	—	—	84g (20%)	—	—	—
ポリエステル 2	77g (25%)	315g (75%)	—	—	—	—	180g (70%)	—	89g (30%)	—	—	—	—
ポリエステル 3	248g (60%)	125g (35%)	18g (5%)	—	52g (30%)	—	155g (60%)	25g (10%)	—	—	—	—	—
ポリエステル 4	31g (6%)	416g (94%)	—	—	51g (30%)	134g (65%)	—	12g (5%)	—	—	—	—	—
ポリエステル 5	58g (12%)	381g (88%)	—	—	68g (40%)	115g (55%)	—	—	—	21g (5%)	—	—	—
比較用 ポリエステル 1	248g (60%)	143g (40%)	—	—	—	—	—	—	—	—	350g (70%)	271g (30%)	—
比較用 ポリエステル 2	195g (40%)	211g (60%)	—	—	104g (60%)	85g (40%)	—	—	—	—	—	—	—
比較用 ポリエステル 3	52g (1%)	397g (99%)	—	—	—	—	116g (45%)	63g (25%)	—	126g (30%)	—	—	—

TMA : 無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸

TPA : テレフタル酸

IPA : イソフタル酸

EG : エチレングリコール

PG : プロピレングリコール

NPG : ネオペンチルグリコール

1,4BD : 1,4ブタンジオール

DEG : ジエチレングリコール

TEG : トリエチレングリコール

BPA・PO : ビスフェノールA・プロピレンオキシド(2,2)

BPA・EO : ビスフェノールA・エチレンオキシド(2)



第1表 (その2)

	水酸基価(OHV) (KOHmg/g)	酸価(AV) (KOHmg/g)	OHV+AV (KOHmg/g)	比OHV/AV (-)	ガラス転移点 T <sub>g</sub> (°C)	軟化点 T <sub>sp</sub> (°C)
ポリエステル1	20	35	55	0.6	62	141
ポリエステル2	15	17	32	0.9	60	140
ポリエステル3	50	28	78	1.8	57	135
ポリエステル4	35	31	66	1.1	61	140
ポリエステル5	11	31	42	0.4	59	144
比較用 ポリエステル1	57	32	89	1.8	68	138
比較用 ポリエステル2	56	26	82	2.2	51	140
比較用 ポリエステル3	16	12	28	1.3	48	125

第2表

	結着樹脂	カーボンブラック	離型剤
トナー1	ポリエステル1 (100重量部)	モーガルL (10重量部) (キャボット社製)	ポリプロピレン(針入度1.5, 融点142℃) (2重量部) エチレンビスステアロアミド (針入度2.0, 融点145℃) (2重量部)
トナー2	ポリエステル2 (100重量部)	#30 (5重量部) (三菱化成製)	脂肪酸エステル(針入度1.0, 融点83℃) (2重量部) エチレンビスステアロアミド (針入度2.0, 融点145℃) (2重量部)
トナー3	ポリエステル3 (100重量部)	モーガルL (15重量部) (キャボット社製)	パラフィン (針入度1.0, 融点108℃) (3重量部)
トナー4	ポリエステル1 (100重量部)	モーガルL (10重量部) (キャボット社製)	ポリエチレン (針入度3.0, 融点120℃) (4重量部)
トナー5	ポリエステル4 (100重量部)	モーガルL (10重量部) (キャボット社製)	ポリプロピレン (針入度1.5, 融点142℃) (2重量部)
トナー6	ポリエステル5 (100重量部)	モーガルL (10重量部) (キャボット社製)	パラフィン (針入度1.0, 融点70℃) (2重量部) 脂肪酸エステル(針入度1.0, 融点83℃) (2重量部)
比較用 トナー1	ポリエステル1 (100重量部)	#30 (10重量部) (三菱化成製)	—
比較用 トナー2	比較用 ポリエステル1 (100重量部)	モーガルL (10重量部) (キャボット社製)	ポリプロピレン (針入度1.5, 融点142℃) (3重量部)
比較用 トナー3	比較用 ポリエステル2 (100重量部)	#30 (10重量部) (三菱化成製)	ポリプロピレン (針入度1.5, 融点142℃) (3重量部)
比較用 トナー4	比較用 ポリエステル3 (100重量部)	モーガルL (10重量部) (キャボット社製)	ポリプロピレン (針入度1.5, 融点142℃) (3重量部)

## (現像剤の調製)

上記各トナー50重量部と、鉄粉粒子(平均粒径=120 $\mu$ m)よりなるキャリア950重量部とを混合して、各二成分現像剤を調製した。

## (実写テスト1)(低温低湿の環境条件)

上記各二成分現像剤を用い、ヒ素-セレン系潜像担持体と、接触型磁気ブラシ現像機(正転現像)と、加熱ローラ定着器と、ウレタンゴム製のクリーニングブレード

を有するクリーニング器とを備えてなる電子写真複写機「U-Bix5500」(コニカ(株)製)改造機により、低温低湿(温度10℃、相対湿度20%)の環境条件下において、装置の動作停止せずに連続的に複写画像を形成する連続モードで、50,000回にわたり複写画像を形成する実写テストを行い、下記の項目について評価した。

## (1)カブリ

「サクラデシントメーター」(コニカ(株)製)を用

いて、複写画像における白地（原稿濃度が0.00の白地に  
対応する部分）の相対濃度を測定して判定した。なお、  
白地反射濃度を0.0とした。評価は、相対濃度が0.01未  
満の場合を「○」、0.01以上で0.03未満の場合を  
「△」、0.03以上の場合を「×」とした。

#### (2) 画像濃度

50,000回後の複写画像について「サクラデシトメー  
ター」（コニカ（株）製）を用いて、複写画像における  
画像部の相対濃度の最高値を測定して判定した。実用レ  
ベルは当該最高値が0.8以上である。

#### (3) トナー飛散

複写器内及び複写画像を目視により観察し、トナー飛  
散がほとんど認められず良好である場合を「○」、トナ  
ー飛散が若干認められるが実用レベルにある場合を  
「△」、トナー飛散が多く認められ実用的には問題のあ  
る場合「×」とした。

#### (4) 耐巻付き性

10,000回毎に、ベタ黒の複写画像を形成し、当該画像  
を目視により観察して、定着器を構成する加熱ローラに  
装着された分離爪の跡が認められず良好である場合を  
「○」、分離爪の跡が若干認められる場合を「×」、分  
離爪の跡がはっきりと認められる場合を「××」とし  
た。

#### (5) 定着性

50,000回後において、定着上ローラ温度と200℃下ロ  
ーラ温度を50℃にコントロールし、10×10mmのソリッド  
画像を形成した。

この画像をU-Bixペーパー55kg紙をつけた堅牢度試  
験機にて往復10回こすり、こする前後の反射濃度の比  
（％）を定着率とした。

$$\text{定着率(％)} = \frac{\text{こすった後の反射濃度}}{\text{こする前の反射濃度}}$$

#### (6) 耐オフセット性

10,000回毎に、定着上ローラ温度を240℃、下ローラ  
温度を220℃にコントロールし、10×10mmのソリッド画  
像を形成した。当該画像にオフセット現象がおきていな  
い場合「○」、おきている場合を「×」とした。

#### (7) ソリッド部分の白ぬけ

10,000回毎に、ベタ黒の複写画像を形成し、当該画像  
を目視により観察して、白い斑点が見られず良好である  
場合を「○」、白い斑点がある場合を「×」とした。

10 以上の結果を後記第3表に示す。

#### 〈実写テスト2〉（高温高湿の環境条件）

環境条件を高温高湿（温度33℃、相対湿度80％）に交  
更したほかは、実写テスト1と同様にして実写テストを  
行い、同様にして評価したところ、実施例1と同様に良  
好な結果が得られた。

特にソリッド部分の白ぬけで比較例よりも著しく優れ  
ていた。

20 以上の実施例の結果からも理解されるように、本発明  
の静電像現像用トナーによれば、トナー粒子の破壊に起  
因する微粉が発生せず、また離型剤の脱落が生ぜず、良  
好な現像性が長期間にわたり安定に発揮され、従って、  
カブリがなく、かつ画像濃度の優れた画像を、トナー飛  
散を伴わずに多数回にわたり安定に形成することができ  
る。

また、優れた耐オフセット性耐巻付き性及び十分な定  
着性が発揮され、特に高温高湿下でのソリッド部分の白  
ぬけのない良好な画像を多数回にわたり安定に、形成す  
ることができる。

第3表  
実写テストの評価 (環境条件: 温度10℃、相対湿度20%)

	かぶり	画像濃度	トナー飛散	耐巻付き性	定着率 (%)	耐オフセット性	ソリッド部分の白ぬけ
現像剤 1	50,000回まで ○	1.39	50,000回まで ○	50,000回まで ○	98	50,000回まで ○	50,000回まで ○
現像剤 2	50,000回まで ○	1.38	50,000回まで ○	50,000回まで ○	96	50,000回まで ○	50,000回まで ○
現像剤 3	50,000回まで ○	1.27	50,000回まで ○	50,000回まで ○	90	50,000回まで ○	50,000回まで ○
現像剤 4	50,000回まで ○	1.40	50,000回まで ○	50,000回まで ○	95	50,000回まで ○	50,000回まで ○
現像剤 5	50,000回まで ○	1.40	50,000回まで ○	50,000回まで ○	96	50,000回まで ○	50,000回まで ○
現像剤 6	50,000回まで ○	1.36	50,000回まで ○	50,000回まで ○	99	50,000回まで ○	50,000回まで ○
比較用現像剤 1	30,000回以降 ×	1.00	30,000回以降 ×	10,000回以降 ×	60	10,000回以降 ×	20,000回以降 ×
比較用現像剤 2	10,000回以降 ×	0.72	25,000回以降 ×	20,000回以降 ×	71	20,000回以降 ×	20,000回以降 ×
比較用現像剤 3	15,000回以降 ×	0.81	20,000回以降 ×	20,000回以降 ×	72	20,000回以降 ×	20,000回以降 ×
比較用現像剤 4	20,000回以降 ×	0.95	25,000回以降 ×	20,000回以降 ×	75	30,000回以降 ×	1,000回以降 ×

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、結着樹脂として特定のポリエステルを含有し、かつ離型剤を含有してなるので、両者の相乗作用により、低温低湿の環境条件下のようにトナーの結着樹脂の脆性が増加する場合、或いは複写画像の形成を連続的ではなくて間欠的に行うときのようにトナーの受

ける機械的ストレスが大きい場合にも、トナー粒子の破壊及び離型剤の脱落を有効に防止することができる。従って微粉が発生せず、長期間にわたり安定した現像性が発揮されるとともに、優れた耐オフセット性、耐巻付き性、定着性が発揮され、耐久性の極めて優れた静電像現像用トナーを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 矢島 俊子  
東京都八王子市石川町2970番地 コニカ  
株式会社内

審査官 井上 彌一

(56)参考文献 特開 昭58-14144 (J P, A)  
特開 昭60-254153 (J P, A)